Marignac*) fand die Verdampfungswärme zwischen 617 und 818, im Mittel 706 Cal.

Ist die Dichte des Salmiakdampfes gröfser als die eines Gemisches von Ammoniak und Chlorwasserstoff (= 0,925), so wird s und damit auch R kleiner als oben angegeben. Bezeichnet d die gröfsere Dichte, so ist R mit $\frac{0,925}{d}$ zu multipliciren. Wäre z. B. bei der Verdampfung unter gewöhnlichem Druck d = 1,01, wie sie Deville für 360° angiebt**), so fände sich R = 640,0, statt 698,9. Will man diese Zahl nach dem Vorgang Marignac's mit der von Favre und Silbermann bestimmten Verbindungswärme vergleichen, so ist zu beachten, dafs auch diese letztere vor der Vergleichung verkleinert werden mufs, da die Verdampfungswärme nicht mehr die ganze Verbindungswärme enthielt, wenn bei der Verdampfung ein Theil des Salmiaks verbunden bleibt.

Die starke Zunahme der Werthe von R mit sinkender Temperatur könnte daher rühren, dafs die Dichte des Salmiakdampfes mit sinkender Temperatur wächst, wie bei dem Phosphorchlorid. Da R für die kleinstmögliche Dichte berechnet ist, mufste es sich in diesem Falle um so mehr zu grofs finden, je niedriger die Temperatur. Indefs ändert sich bei allen bis jetzt untersuchten Körpern***) die Verdampfungswärme in demselben Sinne mit der Temperatur.

Jedenfalls bestätigt sich durch meine Untersuchung, dafs die Verdampfungswärme bei dem Salmiak gröfser ist, als bei irgend einem andern, bis jetzt untersuchten Körper, und nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Heidelberg, im April 1869.

---

56. A. Ladenburg: Bemerkungen zur aromatischen Theorie.

Zur Erklärung der Isomeriefälle aromatischer Körper geht Kekulé von zwei Hypothesen aus, welche für die Constitution des Benzols von gröfster Wichtigkeit sind und sich folgendermafsen aussprechen lassen:

1. Die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig.
2. Jedem Wasserstoffatom des Benzols entsprechen 2 mal 2 andere, welche diesem gegenüber symmetrisch liegen, oder wenn man sich Kekulé's Ausdrucksweise bedient, so ist

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 149, 354.
**) Compt. rend. Bd. 56, 891.
***) Vgl. Zeuner, mech. Wärmetheorie, S. 266.

Fig. 1.

1.2 = 1.6.
1.3 = 1.5.

Schon vor mehreren Jahren hatte ich Gelegenheit, Hrn. Kekulé darauf aufmerksam zu machen, dafs die von ihm gegebene, hier nebenstehende graphische Formel des Benzols der Hypothese nicht genügt, dafs hier 1.2 und 1.6 ungleich sein müfsten, während man über die Identität der Plätze 3 und 5 verschiedener Ansicht sein könne.

Jene beiden Prepositionen werden aber durch andere Formeln erfüllt, die, soviel ich weifs, noch nicht vorgeschlagen wurden. In denselben (Fig. 2, 3 und 4) wird angenommen, dafs jedes Kohlenstoffatom

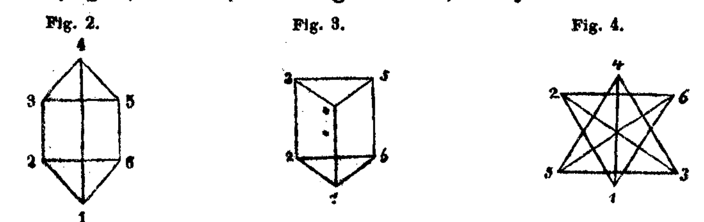


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

mit 3 anderen in directer Beziehung steht. Freilich zerstört diese Annahme eine der Grundlagen der Theorie aromatischer Körper, wonach diese doppelt gebundenen Kohlenstoff enthalten; nichtsdestoweniger schliefst sie sich den Thatsachen fast ebensogut an, wie die Formel Kekulé's. Jene giebt uns wie diese eine Anschauung der Benzolbildung aus Acetylen; es können durch sie die Additionsproducte, wenn auch weniger elegant, erklärt werden; sie begreift ferner die Umwandlung des Benzols in die von Carius entdeckte Phenakonsäure, die Bildung von Mesitylen aus Aceton u. s. w.

Trotzdem wird man mit Recht anstehen, Kekulé's Formel, welche so ausgezeichnete Dienste leistete, mit diesen zu vertauschen, so lange die Thatsachen solches nicht verlangen, d. h. bevor die zweite Hypothese bewiesen ist. Was diese betrifft, so liegen für ihre Richtigkeit nur wenig positive Versuche vor; wir haben sie hauptsächlich deshalb adoptirt, weil bis jetzt nur 3 Isomere der Reihe $C_6 H_4 AB$ bekannt sind. Gerade deshalb scheint es mir nicht ohne Interesse, zu zeigen, wie die von Hübner und Petermann entdeckten Thatsachen ein positives Argument zu ihren Gunsten liefern, sie, wie ich mich vielleicht ausdrücken darf, zur Hälfte beweisen.

Hübner und Petermann haben gezeigt, dafs die der Oxybenzoësäure entsprechende Brombenzoësäure durch Einwirkung von Salpetersäure in zwei Bromnitrobenzoësäuren übergeführt wird, welche durch Reductionsmittel dieselbe Amidobenzoësäure (Salicylsäurereihe) liefern. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die NO_2-Gruppe gleichzeitig 2 verschiedene H-Atome ersetzt, welche dem Brom gegen-

über ungleichwerthig, der CO_2H-Gruppe gegenüber symmetrisch liegen. Dadurch ist also nachgewiesen, dafs entweder 1.2 = 1.6 oder 1.3 = 1.5.

Legt man die von Kekulé gemachten Propositionen den Betrachtungen über Bestimmung des chemischen Orts zu Grunde, wie dies schon mehrfach geschehen ist, so läfst sich aus den angeführten Thatsachen ein Schlufs über die Lagerung der Atome in der Paraoxybenzoësäurereihe ziehen.

Gewöhnliche Brombenzoësäure kann dann nur 1.2 oder 1.3 sein, wo 1 die Stellung der CO_2H-Gruppe anzeigt; denn sonst lassen sich keine zwei H-Atome finden, welche gleichzeitig den beiden Bedingungen genügen, dafs sie dem Carboxyl gegenüber symmetrisch, dem Brom gegenüber unsymmetrisch gestellt sind. Weiter ergiebt sich, dafs die NO_2-Gruppe entweder an 3 und 5 oder 2 und 4 eintritt. Da nun die entstehende Amidosäure mit Anthranilsäure identisch gefunden wurde, so wird man schliefslich dazu geführt, die Stellung der Paraoxybenzoësäure durch 1.4 auszudrücken, ein Resultat, welches mit den von Gräbe und Baeyer aus anderen Thatsachen gefolgerten Ansichten übererereinstimmt.

---

57. H. L. Buff: Einige Bemerkungen zur Affinitätslehre.

Ueber die chemische Affinität sind in neuerer Zeit namentlich zwei verschiedene Auffassungsweisen in den Vordergrund der Betrachtung getreten.

Nach der einen Anschauung ist die Affinität der Atome stets eine constante Gröfse, während sie nach der anderen auch veränderlich sein kann.

Jene Lehre, die der absoluten Atomigkeit, stützt sich darauf, dafs die meisten Verbindungen, deren Gas- oder Dampfdichte bestimmt werden konnte, die Auslegung zulassen, in ihnen seien die Elemente mit constanten Verwandtschaftseinheiten wirksam.

Zu dieser Auslegung hat das Studium der Verbindungen des Kohlenstoffs geführt. Die Atome dieses Elementes besitzen nämlich, wie man nach und nach in den letzten Jahrzehnten erkannt hat, ein ausgeprägtes Vermögen, sich zu Ketten zu vereinigen, wodurch das Entstehen der so zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs sich erklärt. Indem man nun die Erkenntnifs, zu welcher das Studium der Kohlenstoffverbindungen geführt hat, verallgemeinerte, kam man zu der Annahme, das Gesetz der multiplen Proportionen sei ausschliefslich durch das Ketten bildende Vermögen mehrwerthiger Atome zu erklären.

Die Annahme, dafs mehrwerthige Atome sich zu Ketten vereinigen können, ist ohne Zweifel aufser beim Kohlenstoff, dem vornehmsten